

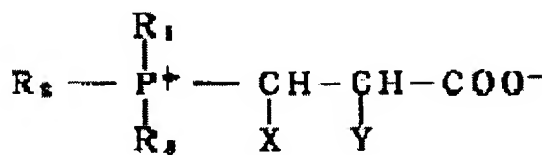
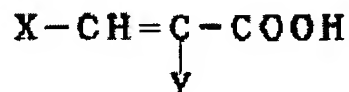
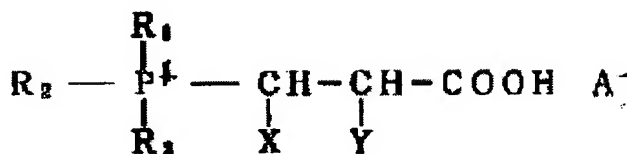
QUARTERNARY PHOSPHONIUM SALT OF ORGANIC ACID AND ITS PRODUCTION

Patent number: JP10114782
Publication date: 1998-05-06
Inventor: SUGIYA TADASHI; SANO NATSUHIRO
Applicant: NIPPON CHEM IND CO LTD
Classification:
- international: C07F9/54
- european:
Application number: JP19960267399 19961008
Priority number(s):

Abstract of JP10114782

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a pure quarternary phosphonium salt of an organic acid capable of being used for a catalyst, an electrolyte, an additive, etc., in an electronic material field vulnerable to halogen contamination even in a slightest amount and containing no halogen by producing the quarternary phosphonium salt from raw materials containing no halogen.

SOLUTION: This quarternary phosphonium salt of an organic acid is a compound having $\geq 95\%$ purity, ≤ 1 ppm halogen content, represented by formula I [R1 to R3 are each 1-8C (branched) alkyl; X is H, a 1-4C (branched) alkyl, phenyl, carboxyl or a carboxyl ester group with a 1-4C alkyl; Y is H or a (carboxy)methyl; A \leftrightarrow is an organic acid anion] and obtained, for example, by reacting a triorganophosphine of the formula PR1 R2 R3 with a compound of formula II to provide a compound of formula III and further reacting the resultant compound of the formula III with an organic acid.



(51) Int.Cl.⁶

C 0 7 F 9/54

識別記号

F I

C 0 7 F 9/54

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平8-267399

(22) 出願日 平成8年(1996)10月8日

(71) 出願人 000230593

日本化学工業株式会社

東京都江東区亀戸9丁目11番1号

(72) 発明者 杉矢 正

東京都江東区亀戸9丁目15番1号 日本化学工業株式会社研究開発本部内

(72) 発明者 佐野 夏博

東京都江東区亀戸9丁目15番1号 日本化学工業株式会社研究開発本部内

(74) 代理人 弁理士 曾我 道照 (外6名)

(54) 【発明の名称】 第四級ホスホニウム有機酸塩及びその製造方法

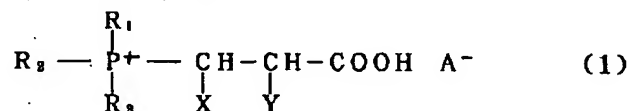
(57) 【要約】

【課題】 高純度でかつ、ハロゲンを実質的に含有しないで、半導体素子等の電子材料分野に使用可能な第四級ホスホニウム有機酸塩を提供する。

【解決手段】 トリオルガノホスフィンと、一般 X-*

* CH=C Y-COOH の不飽和カルボン酸化合物を反応させ、得られた該ベタイン構造を有するホスホニウム塩と有機酸とを反応させ、次の一般式(1)の第四級ホスホニウム有機酸塩を得る。

【化1】

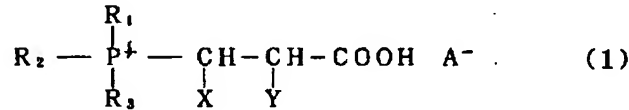


【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式

*【化1】

*



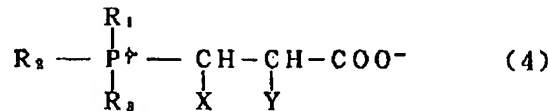
(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 は炭素数1～8の直鎖または分岐状のアルキル基、 X は水素原子、炭素数1～4の直鎖もしくは分岐状のアルキル基、フェニル基、カルボキシル基または炭素数1～4のアルキル基のカルボキシルエステル基、 Y は水素原子、メチル基、カルボキシメチル基を示し、 A^- は有機酸のアニオンを示す。)で示される第四級ホスホニウム有機酸塩であって、純度95%以上かつ、ハロゲン含有量が1ppm以下の高純度ホスホニウム塩であることを特徴とする第四級ホスホニウム有機酸塩。

【請求項2】 純度が97%以上である請求項1に記載の第四級ホスホニウム有機酸塩。

【請求項3】 下記一般式(2)

【化2】 $PR_1R_2R_3$ 、

(2)



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 X および Y は前記と同義を表す)で表されるベタイン構造を有するホスホニウム塩を得る第一工程と、得られた該ベタイン構造を有するホスホニウム塩と有機酸とを反応させる第二工程からなることを特徴とする、請求項1に記載の第四級ホスホニウム有機酸塩の製造方法。

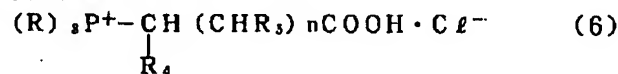
【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明に係る第四級ホスホニウム有機酸塩は、原料にハロゲン化合物をいっさい使用しない方法により製造されるので、ハロゲンイオンが微量でも混入するのを嫌う半導体素子、電池、コンデンサー等の電子材料分野における、触媒、電解質、添加剤等に特に好適である。

【0002】

【従来の技術】従来、第四級ホスホニウム有機酸塩は、高価な化合物で、しかも高純度で得ることが難しいこと☆

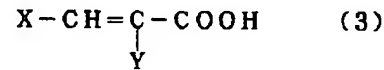


【0006】で表される化合物を得た後、イオン交換樹脂法によって陰イオン交換して第四級ホスホニウム有機酸塩を得る方法(特開昭52-108499号公報)等が知られている。しかしながら、原料として上記式

(6)のような第四級ホスホニウムハロゲンを用いるため、得られた第四級ホスホニウム有機酸塩中にハロゲン

※(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 は炭素数1～8の直鎖または分岐状のアルキル基を示す)で表されるトリオルガノホスフィンと、下記一般式(3)

10 【化3】



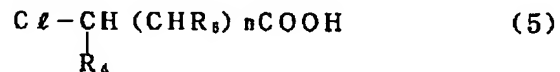
(式中、 X は水素原子、炭素数1～4の直鎖もしくは分岐状のアルキル基、フェニル基、カルボキシル基または炭素数1～4のアルキル基のカルボキシルエステル基を示し、 Y は水素原子、メチル基、カルボキシメチル基を示す)で表される不飽和カルボン酸化合物を反応させて、下記一般式(4)

※20 【化4】

☆から、用途がかなり限定されてきた。現在、知られている第四級ホスホニウム有機酸塩の製造方法としては、一般式(R)₃Pで表されるトリアルキルホスフィンと、下記一般式(5)

【0003】

30 【化5】



【0004】(式中、 R_3 は水素又はヒドロカルビル基、 R_4 は水素、炭素数1～20のアルキル基、カルボキシ基又は炭素数1～20のアルコキシカルボニル基、 n は0～20を示す)で表される α -クロロ酸との反応により、下記一般式(6)

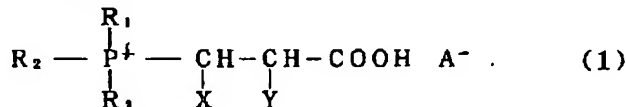
【0005】

40 【化6】

が残存し、また、イオン交換樹脂によりイオン交換を行うため、樹脂から遊離するアミンが製品中に混入し、どんなに精製しても純度はたかだか90～95%どまりであり、ハロゲン含有量も10ppm以下のものは入手することができなかった。このため、高純度のものが要求される電子材料用途には適していなかった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、前記課題に鑑み、新規な第四級ホスホニウム有機酸塩の製造方法について鋭意研究を重ねた結果、トリオルガノホスフィンと不飽和カルボン酸化合物とを反応させることによりベタイン構造を有するホスホニウム塩を製造し、さらに該化合物と有機酸を反応させることにより不純物としてハロゲンを含まない高純度の第四級ホスホニウム有機酸塩が得られることを知見し、本発明を完成させた。即ち



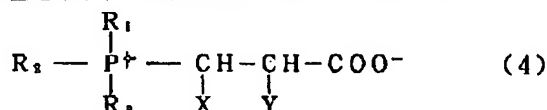
【0010】(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 は炭素数1～8の直鎖または分岐状のアルキル基、 X は水素原子、炭素数1～4の直鎖もしくは分岐状のアルキル基、フェニル基、カルボキシ基または炭素数1～4のアルキル基のカルボキシエステル基、 Y は水素原子、メチル基、カルボキシメチル基を示し、 A^- は有機酸のアニオンを示す。)で示される第四級ホスホニウム有機酸塩であつて、純度95%以上かつ、ハロゲン不含の高純度ホスホニウム塩であることを構成上の特徴とする。

【0011】また、その製造方法は、下記一般式(2)

【0012】

【化8】 $PR_1R_2R_3$ (2)

【0013】(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 は炭素数1～8の直鎖または分岐状のアルキル基を示す)で表されるトリ※



【0017】(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 X および Y は前記と同義を表す)で表されるベタイン構造を有するホスホニウム塩を得る第一工程と、得られた該ベタイン構造を有するホスホニウム塩と有機酸とを反応させる第二工程からなることを構成上の特徴とする。

【0018】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

(出発原料)

(トリオルガノホスフィン)本発明の第四級ホスホニウム有機酸塩の製造に使用するトリオルガノホスフィン、炭素数1～8の直鎖または分岐状のアルキル基からそれぞれなる R_1 、 R_2 、 R_3 を有する。 R_1 、 R_2 及び R_3 は、同一の基であっても、そうでなくてもよく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、5-メチルヘキシル基、イソプロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tert-ペンチル基、イソヘキシル基等が挙げられる。

※ち、本発明は、不純物としてハロゲンを実質的に含まない高純度の第四級ホスホニウム有機酸塩及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明が提供しようとする第四級ホスホニウム有機酸塩は、下記一般式(1)

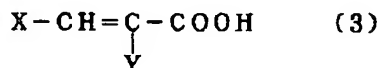
【0009】

【化7】

※オルガノホスフィンと、下記一般式(3)

【0014】

【化9】



20 【0015】(式中、 X は水素原子、炭素数1～4の直鎖もしくは分岐状のアルキル基、フェニル基、カルボキシ基または炭素数1～4のアルキル基のカルボキシエステル基、 Y は水素原子、メチル基、カルボキシメチル基を示す)で表される不飽和カルボン酸化合物を反応させて、下記一般式(4)

【0016】

【化10】

【0019】(不飽和カルボン酸)本発明の製造方法の第1工程で、トリオルガノホスフィンと反応させる不飽和カルボン酸は、前記一般式(3)の構造を有し、 X としては、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基等のアルキル基、フェニル基、カルボキシ基、カルボキシメトキシ基、カルボキシエトキシ基、カルボキシプロピキシ基等が挙げられる。 Y としては水素原子、メチル基、カルボキシメチル基等が挙げられる。

【0020】(有機酸)本発明の製造方法の第2工程で使用する有機酸は、広範囲のものを使用することができ、特に制約はない。該有機酸は一般式(AH)で表すことができ、これからプロトンを出したアニオンが、一般式(1)の A^- を構成する。有機酸のアニオン(A^-)の具体的な例として、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カブロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸、トリデカン酸、ミリスチン酸、ペンタデカン酸、パ

ルミチン酸、ヘプタデカン酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキジン酸、イソ酪酸、ビバル酸、イソ吉草酸、イソカブロン酸、2-エチル酪酸、3, 3-ジメチル酪酸、イソカブリン酸、2-エチルヘキサノ酸、イソカブリン酸、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、3-ブテン酸、ペンテン酸、ヘキセン酸、ヘプテン酸、オクテン酸、ノネン酸、デセン酸、ウンデセン酸、ドデセン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレイン酸、エライジン酸、2-メチルクロトン酸、3-メチルクロトン酸、チグリン酸、シナモン酸、シクロプロパンカルボン酸、シクロブタンカルボン酸、シクロペンタンカルボン酸、シクロヘキサノカルボン酸、トリクロロ酢酸、トリブromo酢酸、トリフルオロ酢酸、フェニル酢酸、グリコール酸、乳酸、などの脂肪族モノカルボン酸、蔞酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、マレイン酸モノメチル、リンゴ酸、グルタミン酸、酒石酸、クエン酸などの脂肪族多価カルボン酸、安息香酸、トルイル酸、エチル安息香酸、プロピル安息香酸、ブチル安息香酸、ヒドロキシ安息香酸、アニス酸、エトキシ安息香酸、プロポキシ安息香酸、ブトキシ安息香酸、アミノ安息香酸、N, N-ジメチルアミノ安息香酸、ニトロ安息香酸、フルオロ安息香酸、レゾルシン酸、ケイ皮酸などの芳香族モノカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸などの芳香族多価カルボン酸、フェノール、o-フェニルフェノール、p-アミノフェノール、p-ニトロフェノール、カテコール、レゾルシン、β-ナフトール、2-クロロフェノールなどの石炭酸類等のアニオンを例示することができる。

【0021】(生成物: 第四級ホスホニウム有機酸塩) 前記一般式(1)で表される本発明の第四級ホスホニウム有機酸塩は、例えば、トリエチル(2-カルボキシエチル)ホスホニウム・アセタート、トリエチル(2-カルボキシエチル)ホスホニウム・ラクタート、トリエチル(2-カルボキシエチル)ホスホニウム・モノマレート、トリエチル(2-カルボキシエチル)ホスホニウム・ベンゾエート、トリー-n-ブチル(2-カルボキシエチル)ホスホニウム・アセタート、トリー-n-ブチル(2-カルボキシエチル)ホスホニウム・ラクタート、トリー-n-ブチル(2-カルボキシエチル)ホスホニウム・モノマレート、トリー-n-ブチル(2-カルボキシエチル)ホスホニウム・ベンゾエート、トリー-n-オクチル(2-カルボキシエチル)ホスホニウム・アセタート、トリー-n-オクチル(2-カルボキシエチル)ホスホニウム・ラクタート、トリー-n-オクチル(2-カルボキシエチル)ホスホニウム・モノマレート、トリー-n-オクチル(2-カルボキシエチル)ホスホニウム・ベン

ゾエート、トリエチル(2-カルボキシ-1-メチルエチル)ホスホニウム・アセタート、トリエチル(2-カルボキシ-1-メチルエチル)ホスホニウム・ラクタート、トリエチル(2-カルボキシ-1-メチルエチル)ホスホニウム・モノマレート、トリエチル(2-カルボキシ-1-メチルエチル)ホスホニウム・ベンゾエート、トリー-n-ブチル(2-カルボキシ-1-メチルエチル)ホスホニウム・アセタート、トリー-n-ブチル(2-カルボキシ-1-メチルエチル)ホスホニウム・ラクタート、トリー-n-ブチル(2-カルボキシ-1-メチルエチル)ホスホニウム・モノマレート、トリー-n-ブチル(2-カルボキシ-1-メチルエチル)ホスホニウム・ベンゾエート、トリー-n-ブチル(2-カルボキシ-1-フェニルエチル)ホスホニウム・アセタート、トリー-n-ブチル(2-カルボキシ-1-フェニルエチル)ホスホニウム・ラクタート、トリー-n-ブチル(2-カルボキシ-1-フェニルエチル)ホスホニウム・モノマレート、トリー-n-ブチル(2-カルボキシ-1-フェニルエチル)ホスホニウム・ベンゾエート、トリー-n-オクチル(2-カルボキシ-1-フェニルエチル)ホスホニウム・アセタート、トリー-n-オクチル(2-カルボキシ-1-フェニルエチル)ホスホニウム・ラクタート、トリー-n-オクチル(2-カルボキシ-1-フェニルエチル)ホスホニウム・モノマレート、トリー-n-オクチル(2-カルボキシ-1-フェニルエチル)ホスホニウム・ベンゾエート、トリエチル(2, 3-ジカルボキシプロピル)ホスホニウム・アセタート、トリエチル(2, 3-ジカルボキシプロピル)ホスホニウム・ラクタート、トリエチル(2, 3-ジカルボキシプロピル)ホスホニウム・モノマレート、トリエチル(2, 3-ジカルボキシプロピル)ホスホニウム・ベンゾエート、トリー-n-ブチル(2, 3-ジカルボキシプロピル)ホスホニウム・アセタート、トリー-n-ブチル(2, 3-ジカルボキシプロピル)ホスホニウム・ラクタート、トリー-n-ブチル(2, 3-ジカルボキシプロピル)ホスホニウム・モノマレート、トリー-n-ブチル(2, 3-ジカルボキシプロピル)ホスホニウム・ベンゾエート、トリー-n-オクチル(2, 3-ジカルボキシプロピル)ホスホニウム・アセタート、トリー-n-オクチル(2, 3-ジカルボキシプロピル)ホスホニウム・ラクタート、トリー-n-オクチル(2, 3-ジカルボキシプロピル)ホスホニウム・モノマレート、トリー-n-オクチル(2, 3-ジカルボキシプロピル)ホスホニウム・ベンゾエート等が挙げられる。

【0022】(製造方法)

(第1工程) 本発明の第一工程は、例えば、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリー-n-プロピルホスフィン、トリー-n-ブチルホスフィン、トリー-n-オクチルホスフィン等の前記一般式(2)で表されるトリオルガノホスフィンと、例えば、アクリル酸、マレ

イン酸、クロトン酸、trans-ケイ皮酸等の前記一般式(3)で表される不飽和カルボン酸化合物を反応させて、例えば、3-カルボキシ-3-トリエチルホスホニオプロパナート、3-カルボキシ-3-トリ-*n*-ブチルホスホニオプロパナート、3-カルボキシ-3-トリ-*n*-オクチルホスホニオプロパナート、3-カルボキシ-3-トリエチルホスホニオブタナート、3-カルボキシ-3-トリ-*n*-ブチルホスホニオブタナート、3-フェニル-3-トリ-*n*-ブチルホスホニオプロパナート、3-フェニル-3-トリ-*n*-オクチルホスホニオプロパナート、2-カルボキシメチル-3-トリエチルホスホニオプロパナート、2-カルボキシメチル-3-トリ-*n*-ブチルホスホニオプロパナート、2-カルボキシメチル-3-トリ-*n*-オクチルホスホニオプロパナート等の前記一般式(4)で表されるベタイン構造を有するホスホニウム塩を得る工程である。

【0023】第一工程の反応条件は、反応温度は通常10~100℃、好ましくは30~80℃であり、反応時間は通常1~24時間、好ましくは2~15時間である。反応は、常圧または加圧のいずれで行ってもよい。トリオルガノホスフィンとカルボン酸化合物との反応時のモル比は、1:1~1:5、好ましくは1:1~1:2モルが適当である。反応終了後、析出する結晶を濾過するか、反応液を濃縮することにより、ベタイン構造を有するホスホニウム塩を得ることができる。

【0024】(第2工程)次いで、行う第二工程は、上記で得られたベタイン構造を有するホスホニウム塩と、上記で示した所望の有機酸とを反応溶媒中で反応させて、一般式(4)で示される第四級ホスホニウム有機酸塩を得る工程である。反応温度は通常10~100℃、好ましくは20~50℃である。反応時間は通常0.1~3時間、好ましくは0.3~1時間である。ベタイン構造を有するホスホニウム塩と有機酸との反応時のモル比は、1:1~1:5、好ましくは1:1が適当である。反応終了後、反応液を常法により、濃縮することにより、目的とする化合物を得ることができる。

【0025】なお、第一工程及び第二工程の反応溶媒としては、原料と生成物と反応しない不活性溶媒であれば特に限定はないが、例えば水、アセトニトリル、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール類、ヘキサン、オクタン等の直鎖系炭化水素、ベンゼン、キシレン、トルエン等の芳香族炭化水素、ジクロロメタン、ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素が挙げられる。本発明の製造方法で得られる第四級ホスホニウム有機酸塩は、不純物としてハロゲンを含まず高純度のものであるので、各種産業分野、例えばハロゲンイオンが微量でも混入するのを嫌う半導体素子、電池、コンデンサー等の電子材料分野における、触媒、電解質、添加剤等に特に好適である。

【0026】

【実施例】以下、本発明を実施例によって更に説明する。

実施例1

(トリ-*n*-ブチル(2-カルボキシエチル)ホスホニウム・アセタートの合成) 温度計、コンデンサー、攪拌機、滴下ロートを備えた1L四つ口フラスコを十分に窒素で置換し、トリ-*n*-ブチルホスフィン202.3g(1.0モル)、水300mlを仕込んだ。50℃に昇温し、アクリル酸75.7g(1.05モル)を徐々に滴下した。滴下終了後、液温を80℃にあげて、さらに3時間熟成した。冷却後、二硫化炭素で未反応のアルキルホスフィンをチェックしたが、検出されなかった。反応液をエバポレーターで濃縮し、さらに真空ポンプで乾燥することにより、白色固体278.5gを得た。この固体を、酢酸エチルで再結晶精製し、真空ポンプで乾燥して白色結晶254.8gを得た。過塩素酸滴定により求めた純度は、98.8%で、収率は91.7%であった。分析結果は以下のとおりであった。

【0027】融点: 161.5~162.8℃であった。

FAB-MS: 275 [M+H]⁺

¹H-NMR (TMS, δ): 0.96 (9H, t, J = 7.1 Hz), 1.41~1.63 (12H, m), 2.19~2.35 (6H, m), 2.35~2.43 (2H, m), 2.43~2.61 (2H, m)

FT-IR (KBr, cm⁻¹): 2961, 2934, 2874, 1584, 1466, 1391, 1099, 918

【0028】上記で得られた3-トリ-*n*-ブチルホスホニオプロパナートを138.7g(0.5モル)を1Lのなす型フラスコにいれ、メタノール400mlに溶解させた。この溶液に攪拌しながら、氷酢酸30.0g(0.5モル)を滴下した。30分間室温で攪拌後、エバポレーターで濃縮し、さらに真空ポンプで乾燥することにより、無色透明粘性液体168.7gを得た。過塩素酸による中和滴定の純度は、99.0%で、硝酸銀による滴定法によるハロゲンイオン濃度は1ppm以下であった。分析結果は下記のとおりであった。

【0029】FAB-MS (Pos.): 275

¹H-NMR (TMS, δ): 0.97 (9H, t, J = 7.1 Hz), 1.41~1.60 (12H, m), 2.02 (3H, s), 2.12~2.31 (6H, m), 2.38~2.51 (2H, m), 2.56~2.72 (2H, m), 11.55 (1H, s)

FT-IR (KBr, cm⁻¹): 2961, 2935, 2875, 1712, 1584, 1383, 1256, 1096, 824

【0030】実施例2

(トリ-*n*-ブチル(2-カルボキシエチル)ホスホニウム・ラクタートの合成) 実施例1と同様な操作で3-トリ-*n*-ブチルホスホニオプロパナートを得、次い

で、該化合物138.7g(0.5モル)を1Lのなす型フラスコにいれ、メタノール200mlに溶解させた。この溶液に攪拌しながら、DL-乳酸45.1g(0.5モル)をメタノール200mlに溶解した溶液を滴下した。30分間室温で攪拌後、エバポレーターで濃縮し、さらに真空ポンプで乾燥することにより、無色透明粘性液体183.4gを得た。過塩素酸による中和滴定の純度は、99.3%で、硝酸銀による滴定法によるハロゲンイオン濃度は1ppm以下であった。分析結果は下記のとおりであった。

【0031】FAB-MS (Pos.) : 275

¹H-NMR (TMS, δ) : 0.97 (9H, t, J = 6.8 Hz), 1.38 (3H, d, J = 6.9 Hz), 1.41~1.61 (12H, m), 2.12~2.34 (6H, m), 2.38~2.53 (2H, m), 2.60~2.79 (2H, m), 4.13 (1H, q, J = 6.6 Hz), 8.82 (2H, s)

FT-IR (KBr, cm⁻¹) : 2961, 2934, 2874, 1723, 1600, 1383, 1234, 1135, 1098, 915, 822

【0032】実施例3

(トリ-n-ブチル(2-カルボキシエチル)ホスホニウム・モノマレート)の合成 実施例1と同様な操作で3-トリ-n-ブチルホスホニオプロパナートを得、次いで、該化合物138.7g(0.5モル)を1Lのなす型フラスコにいれ、メタノール200mlに溶解させた。この溶液に攪拌しながら、マレイン酸58.1g(0.5モル)をメタノール200mlに溶解した溶液を滴下した。30分間室温で攪拌後、エバポレーターで濃縮し、さらに真空ポンプで乾燥することにより、無色透明粘性液体198.3gを得た。過塩素酸による中和滴定の純度は、98.4%で、硝酸銀による滴定法によるハロゲンイオン濃度は1ppm以下であった。分析結果は下記のとおりであった。

【0033】FAB-MS (Pos.) : 275

¹H-NMR (TMS, δ) : 0.96 (9H, t, J = 6.9 Hz), 1.41~1.62 (12H, m), 2.13~2.32 (6H, m), 2.42~2.61 (2H, m), 2.75~2.89 (2H, m), 6.28 (2H, s), 10.20 (2H, s)

FT-IR (KBr, cm⁻¹) : 2962, 2935, 2875, 1723, 1583, 1467, 1352, 1197, 1098, 866

【0034】実施例4

(トリ-n-ブチル(2-カルボキシエチル)ホスホニウム・ベンゾエートの合成) 実施例1と同様な操作で3-トリ-n-ブチルホスホニオプロパナートを得、次いで、該化合物138.7g(0.5モル)を1Lのなす型フラスコにいれ、メタノール200mlに溶解させた。この溶液に攪拌しながら、安息酸61.1g(0.5モ

ル)をメタノール200mlに溶解した溶液を滴下した。30分間室温で攪拌後、エバポレーターで濃縮し、さらに真空ポンプで乾燥することにより、無色透明粘性液体200.0gを得た。過塩素酸による中和滴定の純度は、99.1%で、硝酸銀による滴定法によるハロゲンイオン濃度は1ppm以下であった。分析結果は下記のとおりであった。

【0035】FAB-MS (Pos.) : 275

¹H-NMR (TMS, δ) : 0.91 (9H, t, J = 6.8 Hz), 1.32~1.61 (12H, m), 2.05~2.40 (6H, m), 2.40~2.61 (2H, m), 2.61~2.83 (2H, m), 7.29~7.51 (3H, m), 8.01~8.12 (2H, m), 12.38 (1H, s)

FT-IR (KBr, cm⁻¹) : 3060, 2961, 2933, 2874, 1702, 1658, 1383, 1241, 718

【0036】実施例5

(トリ-n-オクチル(2-カルボキシエチル)ホスホニウム・アセタートの合成) 実施例1と同様の装置を十分に窒素で置換し、トリオクチルホスフィン370.6g(1.0モル)を仕込んだ。アクリル酸75.7g(1.05モル)を水300mlに溶解させ、約30分で滴下した。さらに、80℃で6時間熟成した。二硫化炭素で未反応のアルキルホスフィンをチェックしたが、検出されなかった。反応液をエバポレーターで濃縮し、さらに真空ポンプで乾燥すると、白色結晶430.4gを得た。過塩素酸滴定により求めた純度は、97.9%で、収率は95.2%であった。FAB-MSで測定した結果、生成物は、3-トリ-n-オクテチルホスホニオプロパナートであった。

【0037】3-トリ-n-オクチルホスホニオプロパナート226.1g(0.5モル)を1Lのなす型フラスコにいれ、メタノール400mlに溶解させた。この溶液に攪拌しながら、酢酸30.1g(0.5モル)を添加した。30分間室温で攪拌後、エバポレーターで濃縮し、さらに真空ポンプで乾燥することにより、無色透明粘性液体256.2gを得た。過塩素酸による中和滴定の純度は、98.1%で、硝酸銀による滴定法によるハロゲンイオン濃度は1ppm以下であった。分析結果は下記のとおりであった。

【0038】FAB-MS (Pos.) : 443

¹H-NMR (TMS, δ) : 0.89 (9H, t, J = 6.8 Hz), 1.18~1.62 (36H, m), 2.03 (3H, s), 2.08~2.30 (6H, m), 2.30~2.42 (2H, m), 2.59~2.78 (2H, m), 10.90 (1H, s)

FT-IR (KBr, cm⁻¹) : 2955, 2927, 2874, 1711, 1592, 1467, 1380, 1258, 1010, 724

【0039】実施例6

(トリ-*n*-ブチル(2-カルボキシ-1-メチルエチル)ホスホニウム・アセタートの合成) 実施例1と同様の装置を十分に窒素で置換し、トリ-*n*-ブチルホスフィン202.3g(1.0モル)、クロトン酸86.5g(1.0モル)、水400mlを仕込んだ。還流する温度で8時間反応させた。冷却後、二硫化炭素で未反応のアルキルホスフィンをチェックしたが、検出されなかった。反応液をエバポレーターで濃縮し、さらに真空ポンプで乾燥することにより、融点158~160℃の白色固体263.3gを得た。過塩素酸滴定により求めた純度は、98.1%で、収率は89.6%であった。分析結果は、次のとおりで、生成物は、3-トリ-*n*-ブチルホスホニオブタナートであった。

【0040】FAB-MS: 289 [M+H]⁺

¹H-NMR (TMS, δ): 0.97 (9H, t, J = 6 Hz), 1.23~1.85 (12H, m), 1.93~2.55 (6H, m), 2.33~2.80 (2H, m), 2.74~3.37 (1H, m)

FT-IR (KBr, cm⁻¹): 2960, 1588, 1462, 1382, 1317, 1237, 1098, 915

【0041】3-トリ-*n*-ブチルホスホニオブタナート147.0g(0.5モル)を1Lのなす型フラスコにいれ、メタノール400mlに溶解させた。この溶液に攪拌しながら、氷酢酸30.0g(0.5モル)を滴下した。30分間室温で攪拌後、エバポレーターで濃縮し、さらに真空ポンプで乾燥することにより、無色透明粘性液体175.6gを得た。過塩素酸による中和滴定の純度は、99.1%で、硝酸銀による滴定法によるハロゲンイオン濃度は1ppm以下であった。分析結果は下記のとおりであった。

【0042】FAB-MS (Pos.): 289

¹H-NMR (TMS, δ): 0.97 (9H, t, J = 7.1 Hz), 1.37 (3H, dd, J = 17.1, J = 7.5), 1.43~1.62 (12H, m), 2.03 (3H, s), 2.08~2.40 (6H, m), 2.50~2.71 (2H, m), 2.83~2.99 (1H, m), 11.97 (1H, s)

FT-IR (KBr, cm⁻¹): 2961, 2935, 2875, 1713, 1594, 1385, 1256, 1099, 1009, 880

【0043】実施例7

(トリ-*n*-ブチル(2-カルボキシ-1-フェニルエチル)ホスホニウム・アセタートの合成) 実施例1と同様の装置を十分に窒素で置換し、トリ-*n*-ブチルホスフィン202.3g(1.0モル)、trans-桂皮酸148.2g(1.0モル)、純水300mlを仕込んだ。還流する温度で8時間反応させた。冷却後、二硫化炭素で未反応のアルキルホスフィンをチェックしたが、検出さ

れなかった。反応液をエバポレーターで濃縮し、さらに真空ポンプで乾燥することにより、融点163~164℃の白色固体366.0gを得た。過塩素酸滴定により求めた純度は、95.2%で、収率は99.4%であった。分析結果は、次のとおりで、生成物は、3-フェニル-3-トリ-*n*-ブチルホスホニオブタナートであった。

【0044】FAB-MS: 351 [M+H]⁺

¹H-NMR (TMS, δ): 0.91 (9H, t, J = 6 Hz), 1.17~1.83 (12H, m), 1.87~2.53 (6H, m), 2.68~3.27 (2H, m), 3.92~4.47 (1H, m), 7.29 (5H, s)

FT-IR (KBr, cm⁻¹): 2960, 1590, 1500, 1455, 1382, 705

【0045】3-フェニル-3-トリ-*n*-ブチルホスホニオブタナート183.8g(0.5モル)を1Lのなす型フラスコにいれ、メタノール400mlに溶解させた。この溶液に攪拌しながら、氷酢酸30.0g(0.5モル)を滴下した。30分間室温で攪拌後、エバポレーターで濃縮し、さらに真空ポンプで乾燥することにより、無色透明粘性液体208.1gを得た。過塩素酸による中和滴定の純度は、98.5%で、硝酸銀による滴定法によるハロゲンイオン濃度は1ppm以下であった。分析結果は下記のとおりであった。

【0046】FAB-MS (Pos.): 351

¹H-NMR (TMS, δ): 0.91 (9H, t, J = 6.8 Hz), 1.32~1.61 (12H, m), 1.95~2.26 (9H, m), 2.92~3.31 (2H, m), 4.31~4.48 (1H, m), 7.25~7.50 (5H, m), 11.68 (1H, s)

FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3061, 3031, 2961, 2934, 2874, 1713, 1601, 1381, 1251, 1098, 878, 706

【0047】実施例8

(トリ-*n*-ブチル(1,2-ジカルボキシエチル)ホスホニウム・ラクタートの合成) 温度計、コンデンサー、攪拌機、滴下ロートを備えた1L四つ口フラスコを十分に窒素で置換し、トリ-*n*-ブチルホスフィン202.3g(1.0モル)を仕込んだ。マレイン酸118.4g(1.02モル)を純水300mlに溶解した溶液を攪拌しながら約30分かけて徐々に滴下したところ、液温が16℃から51℃まで上昇した。さらに、60℃で3時間熟成した。二硫化炭素で未反応のアルキルホスフィンをチェックしたが、検出されなかった。反応液を冷却すると、40℃付近で白色の結晶が析出してきた。得られた結晶を濾別し、真空ポンプで乾燥することにより、白色結晶309.5gを得た。この結晶を示差熱分析した結果、結晶水を1モル含んでおり、融点は99~100℃であった。過塩素酸滴定により求めた純度は、

98.9%で、収率は91.0%であった。このものの各種分析結果は次のとおりであった。

【0048】FAB-MS: 319 [M+H]⁺

¹H-NMR (TMS, δ): 0.96 (9H, t, J = 6.0 Hz), 1.1~1.9 (12H, m), 1.9~2.6 (6H, m), 2.65~3.25 (2H, m), 3.38~4.02 (1H, m), 7.8 (1H, s)
FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3440, 2970, 1710, 1605, 1465, 1345, 1280, 1098, 902

【0049】3-カルボキシ-3-トリ-n-ブチルホスホニオプロバナート・一水塩171.6g (0.5モル)を1Lのなす型フラスコにいれ、メタノール200mlに溶解させた。この溶液に攪拌しながら、DL-乳酸45.1g (0.5モル)をメタノール200mlに溶解した溶液を添加した。30分間室温で攪拌後、エバポレーターで濃縮し、さらに真空ポンプで乾燥することにより、無色透明粘性液体208.3gを得た。過塩素酸による中和滴定の純度は、98.0%で、硝酸銀による滴定法によるハロゲンイオン濃度は1ppm以下であった。分析結果は下記のとおりであった。

【0050】FAB-MS (Pos.): 319

¹H-NMR (TMS, δ): 0.97 (9H, t, J = 6.6 Hz), 1.39 (3H, d, J = 6.6 Hz), 1.41~1.62 (12H, m), 2.15~2.39 (6H, m), 2.70~3.18 (2H, m), 3.66~3.80 (1H, m), 4.18 (1H, q, J = 6.9 Hz), 9.34 (3H, s)

FT-IR (KBr, cm⁻¹): 2962, 2935, 2874, 1724, 1611, 1343, 1231, 1134, 914

【0051】実施例9

(トリエチル(1,2-ジカルボキシエチル)ホスホニウム・アセタートの合成) 実施例1と同様の装置を十分に窒素で置換し、トリエチルホスフィン118.2g (1.0モル)を仕込んだ。マレイン酸116.1g (1.0モル)を純水300mlに溶解した溶液を攪拌しながら、約3時間かけて50℃以下を保つように徐々に滴下した。さらに、60℃で3時間熟成した。二硫化炭素で未反応のアルキルホスフィンをチェックしたが、検出されなかった。反応液をエバポレーターで濃縮し、さらに真空ポンプで乾燥すると、白色結晶247.0gを得た。過塩素酸滴定により求めた純度は、98.5%で、収率は96.5%であった。生成物は、3-カルボキシ-3-トリエチルホスホニオプロバナート・一水塩であった。分析結果は下記のとおりであった。

【0052】FAB-MS: 235 [M+H]⁺

¹H-NMR (TMS, δ): 1.12 (9H, t, J = 6.0 Hz), 2.0~2.61 (6H, m), 2.3~2.95 (2H, m), 3.35~4.02 (1H,

m), 5.75 (1H, s)

FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3450, 2925, 1690, 1610, 1460, 1390, 1020, 840

【0053】3-カルボキシ-3-トリエチルホスホニオプロバナート・一水塩118.8g (0.5モル)を1Lのなす型フラスコにいれ、メタノール400mlに溶解させた。この溶液に攪拌しながら、酢酸30.1g (0.5モル)を添加した。30分間室温で攪拌後、エバポレーターで濃縮し、さらに真空ポンプで乾燥することにより、無色透明粘性液体150.8gを得た。過塩素酸による中和滴定の純度は、97.5%で、硝酸銀による滴定法によるハロゲンイオン濃度は1ppm以下であった。分析結果は下記のとおりであった。

【0054】FAB-MS (Pos.): 235

¹H-NMR (TMS, δ): 1.15~1.41 (9H, m), 2.02 (3H, s), 2.21~2.52 (6H, m), 2.69~3.11 (2H, m), 3.68~3.80 (1H, m), 8.60 (2H, s)

FT-IR (KBr, cm⁻¹): 2980, 2948, 2888, 1718, 1615, 1407, 1353, 1250, 1048, 784

【0055】実施例10

(トリ-n-ブチル(2,3-ジカルボキシプロピル)ホスホニウム・アセタートの合成) 温度計、コンデンサー、攪拌機、滴下ロートを備えた1L四つ口フラスコを十分に窒素で置換し、トリ-n-ブチルホスフィン202.3g (1.0モル)、イタコン酸132.7g (1.0モル)、純水300mlを仕込んだ。徐々に温度を上げて、80℃で4時間反応させた。二硫化炭素で未反応のアルキルホスフィンをチェックしたが、検出されなかった。反応液をエバポレーターで濃縮し、真空ポンプで乾燥することにより、白色固体337.2gを得た。さらに、この固体を、酢酸エチルで再結晶精製し、真空ポンプで乾燥して白色結晶306.9gを得た。過塩素酸滴定により求めた純度は、99.2%で、収率は91.6%であった。分析結果は以下のとおりであった。

【0056】融点163~164℃

FAB-MS: 333 [M+H]⁺

¹H-NMR (TMS, δ): 0.97 (9H, t, J = 6.9 Hz), 1.42~1.61 (12H, m), 2.20~2.31 (6H, m), 2.31~2.68 (2H, m), 2.68~2.78 (2H, m), 2.98~3.10 (1H, m) FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3424, 2961, 2935, 2874, 1580, 1467, 1382, 1099, 719, 592

【0057】上記で得られた2-カルボキシメチル-3-トリ-n-ブチルホスホニオプロバナート167.6g (0.5モル)を1Lのなす型フラスコにいれ、純水300mlに溶解させた。この溶液に攪拌しながら、酢

酸30.1g(0.5モル)を滴下した。30分間室温で攪拌後、エバポレーターで濃縮し、さらに真空ポンプで乾燥することにより、無色透明粘性液体196.9gを得た。過塩素酸により中和滴定の純度は、98.0%で、硝酸銀による滴定法によるハロゲンイオン濃度は1ppm以下であった。分析結果は下記のとおりであった。

【0058】FAB-MS(PoS.): 333

$^1\text{H-NMR}$ (TMS, δ): 0.94 (9H, t, $J = 7.0\text{ Hz}$), 1.42~1.62 (12H, m), 2.03 (3H, s), 2.18~2.40 (6H, m), 2.40~2.69 (2H, m), 2.69~2.85 (2H, m), 3.00~3.18 (1H, m), 12.05 (2H, s)

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 2962, 2931, 2874, 1710, 1581, 1466, 1382, 1099, 719, 588

【0059】

【発明の効果】本発明の第四級ホスホニウム有機酸塩は、上記したように純度が95%以上でありかつ、ハロゲン含有量が1ppm以下の化合物であるので、各種産業分野、例えばハロゲンイオンが微量でも混入するのを嫌う半導体素子、電池、コンデンサー等の電子材料分野における、触媒、電解質、添加剤等に特に好適である。また、本発明の製造方法によれば工業的に有利な方法で得ることができるので工業的に利用価値は極めて大である。